Chapitre III :
Modèle quantique de l'atome

Le modèle de BOHR a permis une très bonne interprétation du spectre d'émission mais il était incapable d'expliquer le spectre d'émission des atomes à plusieurs électrons. Donc ce modèle ne convient que pour les systèmes à une seul e⁻.

I - Notion de la mécanique quantique (ondulatoire) :

1/ Dualité onde-corpuscule = Postulat de De Broglie :

A toute particule (corpuscule) de masse m et de vitesse v est associée une onde de longueur d'onde λ, on applique ainsi à la matière (exemple : électron) le caractère combiné d'onde et de particule.

La relation de De Broglie s'écrit :

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

- λ : longueur d'onde
- h : Cste de Planck
- m v : quantité de mvt

Onde		matière
ν	⟵	$E = h\nu$
λ	⟵	$p = m v = \frac{h}{\lambda}$

Les travaux de De Broglie complétés par Schrödinger et Heisenberg ont donné naissance à la mécanique ondulatoire ou mécanique quantique.

2/ Principe d'incertitude d'Heisenberg :

« Il est impossible de définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule »

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}$$

- Δx : incertitude sur la position.
- $\Delta p_x = m \Delta v_x$ incertitude sur la quantité de mouvement.

ETUDUP .com

$P_x = m \Delta v_x \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{2\pi m}$

On remarque que par les particules lourdes, on retrouve les résultats de la mécanique classique, càd que la position et la quantité de mouvement sont déterminées avec précision ; en effet :

$m \uparrow \Rightarrow \frac{h}{2\pi m} \to 0 \quad \Delta x \, \Delta v_x \simeq 0$

Conclusion :

Le principe d'incertitude implique qu'on a pas le droit d'appliquer la mécanique classique à l'infiniment petit. Pour cela l'e⁻ en mécanique ondulatoire sera décrit par une fct $\Psi(x,y,z,t)$ appelée fct d'onde.

3°/ Notion de probalité de présence :

En mécanique classique (conception de Bohr), l'étude du mvt d'un électron consiste à rechercher sa trajectoire avec précision, par contre en mécanique quantique, on parle de la probalité de trouver l'e⁻ en un certain point de l'espace.

Cette délocalisation dans l'espace est donnée par 1 fct des coordonnées de l'e⁻ appelée fonction d'onde Ψ.

La probabilité de présence est :

$$dP = |\Psi(x,y,z,t)|^2 \, dV$$

La fct d'onde Ψ doit satisfaire la condition de normalisation.

$$P = \int |\Psi|^2 \, dV = 1$$

On dit que Ψ est normée.

ETUDUP .com

II - Equation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène :

On définit $\Psi(x,y,z,t)$ comme fct d'onde qui décrit l'e. Ψ n'a pas de sens physique mais contient toutes les informations de la particule.

les fcts d'onde des e atomiques sont appelés orbitales atomiques.

En 1926, Schrödinger a montré que la fct d'onde et l'énergie E sont solutions d'une équation aux dérivées, partielles du second ordre.

L'équation de Schrödinge s'écrit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$\hat{H}$: opérateur hamiltonien

$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ $\begin{cases} \hat{T} = \dfrac{-\hbar^2}{8\pi^2 m}\Delta & \left(\Delta = \dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \text{Le laplacien} \\ \hat{V} = \dfrac{-e^2}{4\varepsilon_0 \pi r} \end{cases}$

$$\left[\left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m}\right)\Delta + V\right]\Psi = E\Psi \quad (1)$$

- m = masse de l'e-
- V = opérateur énergie potentielle.
- E = Énergie de l'e-
- Ψ = fct d'onde

La résolution de cette équation (1) conduit aux différentes valeurs de E et Ψ, on trouve

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

c'est la même expression que celle trouvée par BOHR.

Les nombres quantiques :

Pour la fct d'onde Ψ (orbitale atomique) elle fait intervenir trois nombres appelés « nombre quantique » qui caractérise l'état d'un e. Ces trois nombres sont : n, l, m

ETUDUP .com

* n : nombre quantique principal ($n = 1, 2, 3, 4, \ldots \infty$) qui définit la couche quantique (énergie de l'e⁻)

On appelle couche l'ensemble des orbitales qui possède la même valeur de n.

n	1	2	3	4	5
couche	K	L	M	N	P

* l : est le nombre quantique secondaire ou azimutal, il peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et n-1

$$0 \leqslant l \leqslant n-1$$

l définit la notion de sous couche et détermine la géométrie des orbitales atomiques.

A chaque valeur de l, on lui fait correspondre une fct d'onde que l'on désigne par une lettre :

si $l = 0$ ⟶ orbitale s

si $l = 1$ ⟶ orbitale p

si $l = 2$ ⟶ orbitale d

si $l = 3$ ⟶ orbitale f

* m est le nombre quantique magnétique. m peut prendre toutes les valeurs comprise entre $-l$ et $+l$

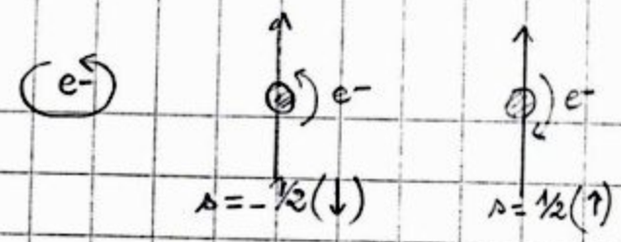
$$-l \leqslant m \leqslant +l$$

Il y a $2l+1$ valeur de m, donc $2l+1$ orbitales. Chaque O.A est donc caractérisé par une combinaison des trois nombres quantiques n, l, m

* Introduction du nombre quantique de Spin :

Pour décrire totalement l'e⁻ d'un atome, il faut lui attribuer un 4e nombre quantique (noté s) lié à la rotation autour de lui même. Ce nombre ne peut prendre que 2 valeurs $\pm \frac{1}{2}$.

ETUDUP.com



Conclusion :

l'état de l'e- est donc caractérisé par quatres membres quantiques n, l, m, s. D'une façon générale, pour une couche n donnée, on aura n sous-couche, n^2 orbitales et $2n^2$ électrons au maximum.

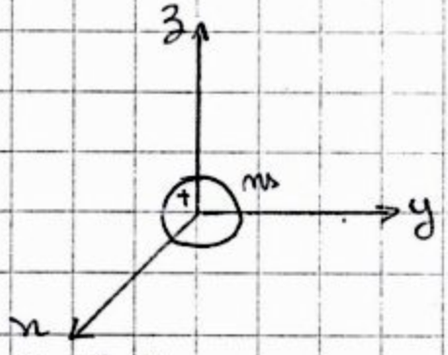
ETUDUP .com

Représentation des orbitales atomiques :

Chaque O.A représente à la fois la fonction d'onde Ψ et la distribution électronique qui en découle (probabilité de présence).

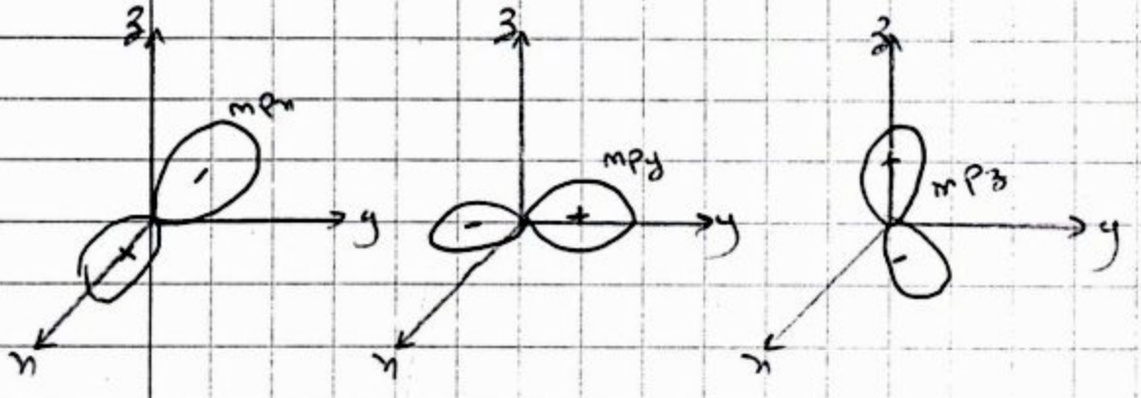
1 - Orbitale s :

Les O.A s sont caractérisés par $l=0$ et $m=0$. Toutes les O.A s (ns) sont de symétrie sphérique car la probabilité de présence de l'é- varie de la même façon dans toutes les directions autour du noyau.



2 - Orbitale p :

Pour $l=1 \Rightarrow m=-1,0,1 \rightarrow$ 3 O.A p, on parle des OA p_x, p_y, p_z ayant la même forme, mais chacune est allongée sur une des trois axes perpendiculaire.



Le plan (yoz) est nodal.
Le plan (xoz) est nodal.
Le plan (xoy) est nodal.

ETUDUP .com

Un orbitale p possède un plan nodal dans lequel la probabilité de trouver l'e⁻ est nulle.

3_ Orbitale d :

Les O.A d correspond à $l=2$

Si $l=2 \Rightarrow m=-2,-1,0,1,2$

donc on a 5 OA d

4_ Orbitale f :

Les O.A f correspond à $l=3$ si $l=3 \Rightarrow m=-3,-2,-1,0,1,2,3$ donc on a 7 OA f.

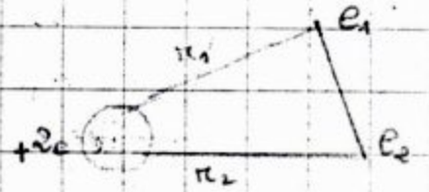
III_ Les atomes poly electronique :

1°/ l'atome d'Helium He :

^4_2He $Z=2$, $2e^-$

Dans ce cas, on a 2 interactions :

- noyau _ e^- : c'est 1 attraction
- e^-_e^- : c'est 1 répulsion.



$$Ep \rightarrow \hat{V} = -\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

$$Ec \rightarrow \hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2$$

$$\hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 + \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right) - \left(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}\right) + \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right)$$

$H\Psi = E\Psi$ devient complexe à résoudre d'où la nécessité de faire des approximations.

ETUDUP .com

1ère approximation :

On néglige les répulsions entre les e⁻. Ses deux e⁻ sont donc indépendantes, on aura alors deux équations.

$H_1\Psi_1 = E_1\Psi_1$ et $H_2\Psi_2 = E_2\Psi_2$

On a deux équations identiques à celle d'un hydrogénoïde, on obtient donc :

$E_2 = E_1 = E_{hydrogénoïde} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$

$E_1 = -13,6 \times \frac{4}{1} = -54,4\ eV$

$E_2 = -13,6 \times \frac{4}{1} = -54,4\ eV$

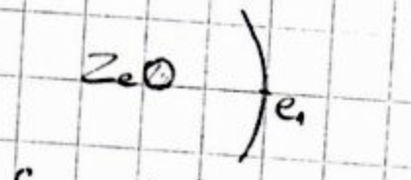
L'énergie totale pour l'He à l'état fondamental est :

$E_T = E_1 + E_2 = -108,8\ eV$.

Cette valeur est très différente de la valeur expérimentale $-79,4\ eV$, on peut donc en conclure que l'on ne peut se permettre de négliger les interactions entre les e⁻.

2e approximation : approximation de SLATER.

Lorsqu'il y a 1 seul e⁻ (e_1 par exemple), il est soumis à l'attraction de la charge Z_e du noyau.



Lorsqu'il y a 2e⁻ (e_1 et e_2 par exemple)

Vu la présence de e_2 entre le noyau et e_1, l'action du noyau sera affaiblit pour e_1, c'est ce qu'on appelle l'effet écran. La charge du noyau sera equivalente à une charge effective $Z^* < Ze$

Z^* est la charge fictive ou apparente.

e_2 absorbe une partie de la charge Z_e et fait écran sur e_1.

ETUDUP .com

Règle de Slater :

$$Z^* = Z - \sigma$$

σ : cte d'écran $\qquad E_1 = -13{,}6 \times \frac{Z^{*2}}{n^2}$

Pour He $Z=2$ $\qquad \sigma = 0{,}31$

$$E_1 = E_2 = -13{,}6 \frac{(2-0{,}31)^2}{(1)^2} = -38{,}24\,eV$$

$E_T = E_1 + E_2 = -77{,}7$ eV.

Cette valeur est donc proche de la valeur expérimentale.

2- Atomes à plusieurs électrons :

Dans ce cas chaque e^- i de l'atome peut être décrit indépendamment par une fct d'onde Ψ_i. Et pour tenir compte de l'influence des autres e^- j, on considère que l'e^- i n'est pas soumis à la charge réelle du noyau Ze, mais a une charge fictif Z_i^*e tel que $Z_i^* < Ze$

$$Z_i^* = Z - \sum_{j \neq i} \sigma_j$$

σ_j : cte d'écran d'1 e^- j sur l'e^- i. On a donc pour chaque e^- i.

$$E_i = -13{,}6 \times \frac{Z_i^{*2}}{n^{*2}} \quad ; \quad E_T = \sum_i E_i$$

Remarque :

Slater remplace n par n^*, nombre quantique apparent. Le calcul de Z_i^* et n^* nécessite la connaissance de la configuration électroniques des atomes.

IV- Configuration électronique des atomes :

La configuration (ou structure) électronique d'un atome est la répartition de Z e^- de l'atome dans un état fondamental sur les O.A. Ce remplissage des OA s'effectue à l'aide des quatres règles générales.

3d $\Rightarrow n=3$, $l=2$, $m = -2, -1, 0, 1, 2$.

ETUDUP .com

a) Principe d'exclusion de Pauli :

Dans une atome, 2 e⁻ ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques identiques. Si 2 e⁻ d'un atome occupent la même orbitale (même valeur de n, l, m), ils diffèrent forcement par le nombre quantique de Spin

Ex : $2s^1$ ↑ e⁻ célibataire

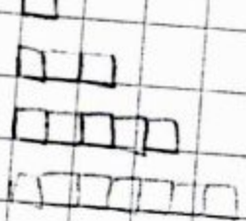
$2s^2$ ↑↓ 2 e⁻ appariés

(1) $n = 2$, $l = 0$, $m = 0$, $s = 1/2$

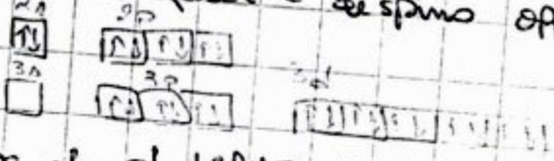
(2) $n = 2$

Remarque :

1 OA est définie par les 3 nombres n, l, m. Il est commode de représenter les O.A à l'aide des cases quantiques



Pour une couche n, le nombre des cases est n^2 et le nombre d'e⁻ est $2n^2$. Une case quantique ne peut contenir au maximum que 2 e⁻ de spins opposés.



b- Principe de stabilité, Règle de Klechowski :

- Les e⁻ occupent les OA de plus basse énergie dans la limite des places disponibles.
- L'ordre des énergies croissantes est l'ordre des valeurs croissantes de la somme $(n+l)$.
-

ETUDUP .com

$n=1$ ~~1s~~

$n=2$ ~~2s 2p~~

$n=3$ ~~3s 3p 3d~~

$n=4$ ~~4s 4p 4d 4f~~

$n=5$ ~~5s 5p 5d 5f~~

$n=6$ ~~6s 6p~~

$n=7$ ~~7s~~

c - Règle de Hund :

Les e⁻ se placent d'abord à raison de un par case, et ne s'apparient en doublets que s'ils sont plus nombreux que les cases l'e célibataires doivent être maximals dans une m sous-couche.

$3p^3$ ↑ | ↑ | ↑ correcte. ↑↓ | ↑ | faux

d - Exemples et exceptions :

Li $Z=3$ $1s^2 2s^1$

F $Z=9$ $1s^2 2s^2 2p^5$

K $Z=19$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

Sb $Z=51$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$

Il existe des exceptions où ces règles ne sont pas respectés, en raison essentiellement du voisinage en energie des niveaux 4s 3d et 5s 4d

Cr $Z=24$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4 \Rightarrow$ faux

⇓ exception

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1 \Rightarrow$ correcte

Cu $Z=29$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5 \Rightarrow$ faux

⇓ exception

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1 \Rightarrow$ correcte.

Cette irrugarité est dûe au fait que l'atome gagne en stabilité lorsque la sous couche d est à moitié

ETUSUP .com

et encore plus..